

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K21928

研究課題名（和文）超高熱伝導セルロースナノファイバーの開発

研究課題名（英文）Development of high thermal conductivity cellulose nanofiber

研究代表者

塩見 淳一郎（SHIOMI, Junichiro）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・教授

研究者番号：40451786

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：セルロースナノフィブリル（Cellulose Nano Fibril、CNF）をもとにした材料の高付加価値化を狙って、熱伝導率が高いCNFフィラメントの開発を行った。Flow Focusing法を用いて適切な塩やポストプロセスによって、熱伝導率が10W/mKを超えるCNFフィラメントを得ることに成功した。また、CNFフィラメントを凝固浴から取り出し、微小張力検知機構を経てスプールに固定し、連続的に巻き取るシステムを開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノセルロースの技術を森林産業の育成や低炭素社会の実現に繋げるためには、ナノセルロース材料の機能のさらなる多岐化および高付加価値化が必要であり、熱機能はその候補の1つである。一方で、放熱材としての研究はこれまで少なく、本研究による高い熱伝導率を有するCNFフィラメントの実現は、生分解性を有しフレキシブルな熱マネジメント新材料として、例えば電子デバイスの基板などへ応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：We have developed cellulose nanofibril (CNF) materials with high thermal conductivity with the aim of increasing the added value of cellulose materials. Using the flow focusing method with appropriate salt and post process, we obtained a CNF filament with thermal conductivity exceeding 10W/mK. In addition, we have developed a continuous winding system by spooling CNF filaments.

研究分野：分子熱工学

キーワード：セルロースナノファイバー フィラメント 紡糸 フォノンエンジニアリング

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の防止や循環型社会基盤の構築に向けて鍵となる取り組みとして、大気中の二酸化炭素の固定化物であり再生産可能な木質バイオマスを利用および先端素材に蓄積・利用する動きが加速している。その中で特に注目されているセルロースナノフィブリル (Cellulose Nano Fibril, 以下 CNF) は、木材の主要成分の1つであるセルロースの構成単位であり、一方向に配列したセルロース分子 30~40 本が束になった幅約 3 nm の結晶構造を有する (図 1)。CNF は結晶性が高く、鋼鉄より軽くて強く、カーボンナノチューブなどと比較しても優れた機械的特性を有し、構造を通じた物性制御が可能である。また、バイオマス由来であること、環境適合性のあるプロセスにより製造可能であること、安全性や生分解性が他のナノ素材よりも高いことから、新規バイオ系ナノ素材として優れた潜在性が認められている。特に、セルロース原料から分離した CNF を作り出す「解繊プロセス」の低エネルギー・低コスト化の開発が進んだことで、持続性と収益性の高い産業としても期待が高まっている。

現在、CNF の集合体や複合材からなるフィラメントやシート材などのバルク CNF 材を利用した製品開発が進められているが、その多くが引っ張り強度やチクソ性などの機械的特性を利用したものである。CNF 技術を森林産業の育成や低炭素社会の実現に繋げるためには、CNF 材料の機能の更なる多岐化および高付加価値化が必要となる。熱機能はその1つの候補であり、エアロゲルにした断熱材などの研究が行われてきたが、放熱材としての研究は少ない。高い熱伝導率を有する CNF 材料が実現できれば、生分解性を有しフレキシブルな熱マネージメント新材料として、例えば電子デバイスの基板などへ応用が期待できる。

2. 研究の目的

上記を踏まえて本研究では、CNF 材料のさらなる高付加価値化を狙って、 $\sim 10 \text{ W/mK}$ を超える (つまり金属に匹敵する) 熱伝導率を有するセルロースナノファイバー材料を開発することを目指す。本研究が萌芽的な研究である理由は、セルロースからなる紙の熱伝導率が $\sim 0.1 \text{ W/mK}$ であり、従来の配向膜の熱伝導率でも $\sim 1 \text{ W/mK}$ 程度であるためである。しかし、理論的に考えると、CNF は強固な共有結合からなる直鎖構造を有するいわゆる「擬一次元材料」であり、高い (音響) フォノンの群速度と長いフォノンの緩和時間に起因して熱伝導率が長さとともに増大することで、高い熱伝導率が得られる可能性がある。材料の形態としては、配向した CNF が束になったフィラメントを対象とした。超高熱伝導率の CNF フィラメントができればそれだけでも大きなブレークスルーになるが、本研究では将来的な産業化を念頭に、それをさらに紡糸するところまで発展させるところまでを狙った。

3. 研究の方法

研究方法のフローチャートを図 1 に示す。CNF フィラメントの構造制御には、流動を用いた手法を用いる。CNF 分散液を縮流チャンネルに流すことで、Flow focusing 効果によって高配向の CNF フィラメントを作製した。このようなチャンネルを用いることで、原理的には、材料への物

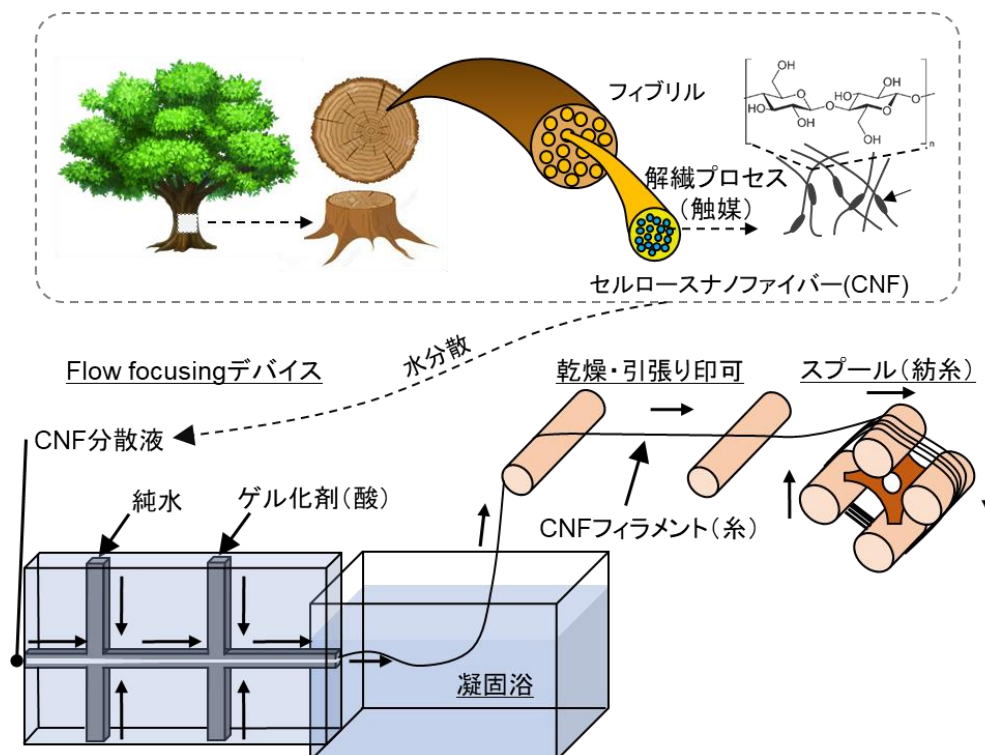


図 1 本研究の概念図および研究方法

理および化学的条件を広域に変えることができる。物理的には、チャンネルの幾何学や動力の時空間変化を通じて、流動による CNF の配向度、密度、引張応力が制御でき、化学的には、CNF の溶液や混入する酸（イオン）の濃度を通じて、ゲル化や乾燥の速度が制御できる。今回は、CNF には TEMPO 酸化されて分散されたものを用い、イオンには主に塩酸と塩化鉄を用いた。

作製した CNF フィラメントの熱伝導率は T 型定常法を用いて計測する。図 2 にその模式図を示すが、2つの銅の電極ブロックに架橋した白金線に、CNF フィラメント（糸）の端を接合し、反対側の端を銅の熱浴に接合する。白金線に電流を流しジュール発熱させた際、CNF フィラメントが無い場合は図のように放物線の温度分布になるが、CNF があるとその熱伝導率に応じて温度分布が変化し、それが白金の電気抵抗に影響する。この現象に対してモデルをたてて、熱伝導率をパラメータとして計測結果にフィッティングすることで熱伝導率を得る。

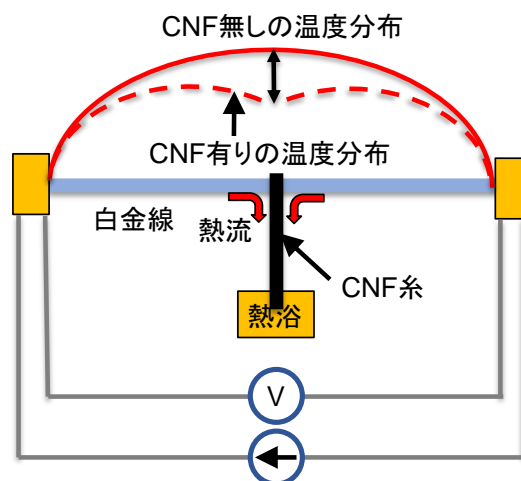


図 2 T 型定常法による CNF フィラメントの熱伝導率計測の模式図

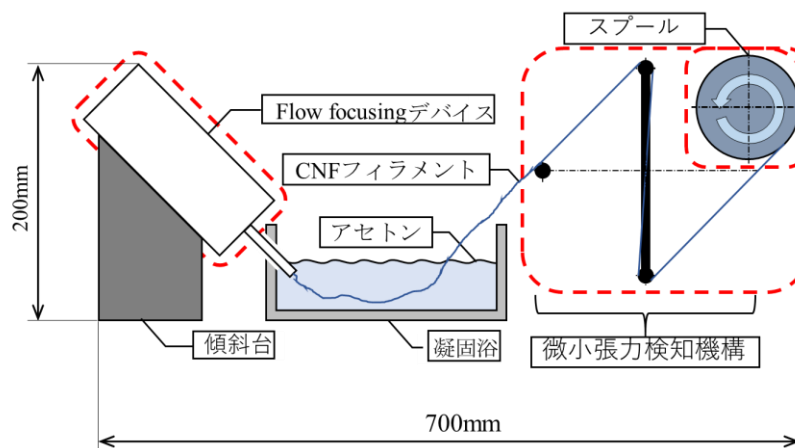


図 3 CNF フィラメント紡糸装置の模式図（側面）

次に設計した CNF フィラメント紡糸装置全体の模式図を図 3 に示す。Flow focusing デバイスはアセトンで満たされた凝固浴に流路出口が浸漬する構造であり、そこから射出されたフィラメントはアセトン中で脱水されつつ堆積する。初回のみフィラメントを凝固浴から取り出し、微小張力検知機構を経てスプールに固定し、以後は連続的に巻き取る仕組みである。巻き取り後に適切な環境下で乾燥させることで直径数十 μm のフィラメントを製造する構想である。ここで、微小張力検知機構はフィラメントに適切な張力を与えることで、細くかつ均一なフィラメントをつくることを目的とした装置である。当研究プロジェクトにおいて径の小さいフィラメントほど熱伝導率が高いことが分かっていることから、径の小さなフィラメントを製造することで熱伝導性の高いフィラメントができる。

4. 研究成果

はじめに、高熱伝導 CNF フィラメントの開発を行った。縮流効果を使ってゲル状のフィラメントを形成するフローフォーカシング法を用いて、2 種類のゲル化条件下（塩酸または酸化鉄）で、直径が $5\sim 18\mu\text{m}$ の CNF フィラメントを作製した。T 型定常熱伝導計測法により、CNF フィラメントの熱伝導率を測定した結果、図 4 に示すように、熱伝導率はフィラメント直径、塩の種類、ポストプロセスに依存し、直径が小さいものにおいて最大 14.5W/mK の熱伝導率が得られた。通常のセルロース材の熱伝導率が高いものでも数 W/mK 程度であることを考えると、これは非常に大きい値である。

次に、高熱伝導率が得られるメカニズムを微視的な視点から調査した。まず、分子動力学シミュレーションを行い、低次元構造特有の「異常熱輸送現象」（熱伝導率が長さに対して発散する現象）の有無を検証したが、弾道的なフォノン輸送は認められたものの、異常熱輸送の傾向は確認されなかった。加えて、セルロース鎖同士の界面の熱抵抗の水素結合やイオン結合の影響を評

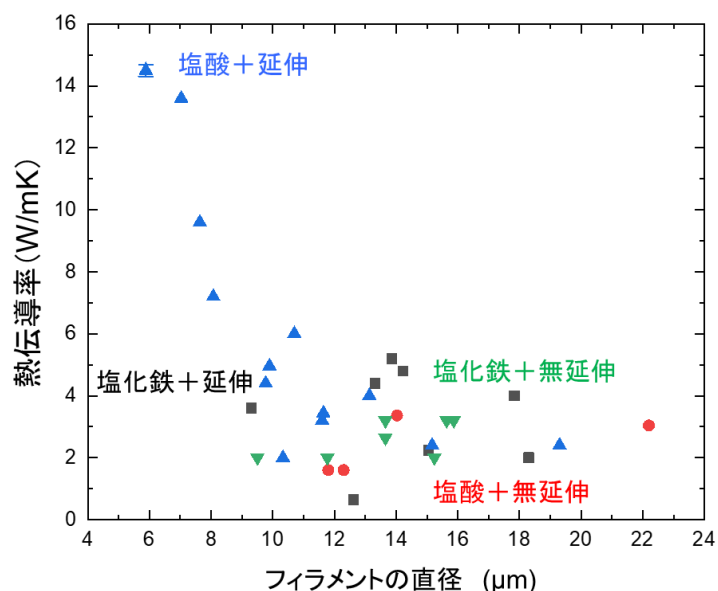


図4 CNF フィラメントの熱伝導率の直径や合成条件への依存性

価した。また、ラマン分光法や電子顕微鏡を用いてフィラメント内のセルロースナノファイバーの配向や結晶性を解析した。さらに、熱伝導率の温度依存性も計測した。それらの結果、高熱伝導率にはセルロースナノファイバーの配向性よりも、フィラメントの結晶性が重要であることが明らかになった。直径の小さいフィラメントにおいては、ナノファイバー同士の塩を介した結合数が多くなり、セルロースナノファイバーの結晶性が増すと考えられる。それらから、フィラメントの外側から塩が拡散しゲル化するため、直径が小さいフィラメントの方が、CNF 同士の結合が強くなり、熱伝導率が高くなるというモデルを得た。

最後に CNF フィラメント紡糸装置の写真図5に示す。図3と同一の配置であるが、開発段階にある微小張力検知機構は写真に含まれていない。装置の補足説明として、スプールはステッピングモーターで回転し、ラックアンドピニオンで水平移動できる仕組みである。次に当該装置を用いて得られたフィラメントを図6に示す。実験条件について、0.2wt%のCNF分散液、ゲル化剤に0.01mol/Lの塩酸を使用した。巻き取ったフィラメントはスプールにつけたまま24時間常温環境下

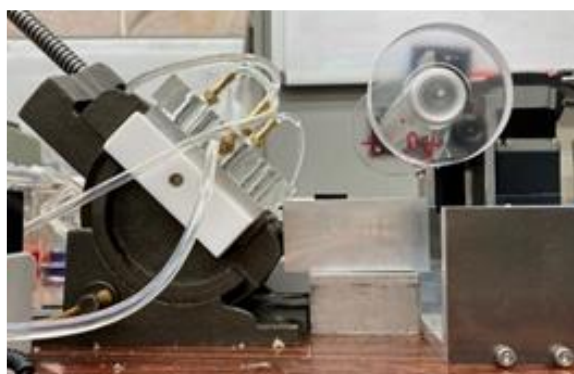


図5 CNF フィラメント紡糸装置の写真（側面）

で自然乾燥した。凝固浴から取り出された直後のゲル状 CNF フィラメント（図6左）は非常に脆く、連続的に巻き取ることが難しかったため、巻き取り装置の回転数の調整に時間を要した。参考までに最適な回転数は2.0 rpmであった。今後は微小張力検知機構を導入することで調整がより簡単になり、かつ品質の高いフィラメントを製造できるようになると考えられる。また、ゲル状フィラメントをスプールに直接巻きつけるとフィラメントが付着して取れなかったため、スプール表面に油を塗布して対処した。

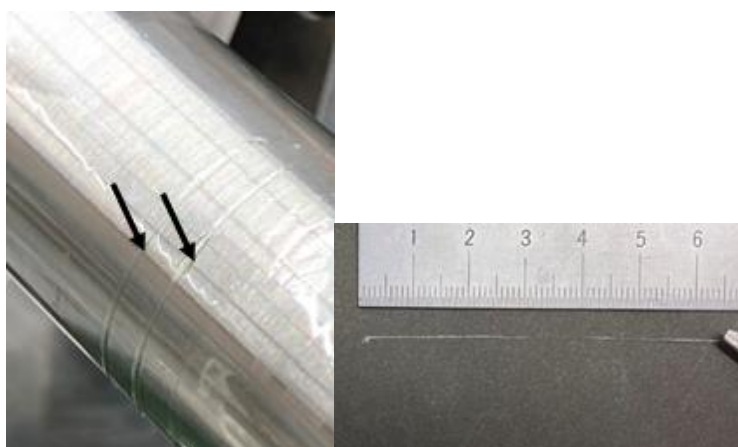


図6 スプールで巻き取ったゲル状 CNF フィラメント（左）と乾燥後のフィラメント（右）

なお乾燥後のフィラメント直径は約 50 μm (図 6 右) であり、当初の目的を達成することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 亀岡龍一, 工藤 正樹, 塩見 淳一郎
2. 発表標題 ナノセルロース製高熱伝導フィラメントの製造装置の開発
3. 学会等名 日本機械学会関東支部 第27期総会・講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川澄梢太, 工藤正樹
2. 発表標題 熱対流を用いたナノセルロース製フィルタの成形
3. 学会等名 日本機械学会関東支部 第27期総会・講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	工藤 正樹 (KUDO Masaki) (60634524)	東京都立産業技術高等専門学校・ものづくり工学科・准教授 (52605)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------